

ANISOTROPIC LIQUID CRYSTALLINE POLYTETRAFLUOROETHYLENE AND TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER AQUEOUS DISPERSION

Patent number: JP63081104
Publication date: 1988-04-12
Inventor: TOOMASU YOZEFU FUORUDA; HAINTSU HOFUMAN; POORU SUMISU
Applicant: DU PONT
Classification:
- **international:** C08F2/16; C08F214/26; C08L27/18; C08F14/26; C08F2/12; C08F214/00; C08L27/00; C08F14/00; (IPC1-7): C08F2/16; C08F14/26; C08F214/26; C08L27/18
- **european:**
Application number: JP19870140115 19870605
Priority number(s): US19860871244 19860606

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP63081104

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-81104

⑬ Int.Cl.
C 08 F 14/26
2/16
214/26

識別記号
MKP
MBF
MKQ

厅内整理番号
7602-4J
7224-4J
7602-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月12日
※審査請求 未請求 発明の数 7 (全19頁)

⑮ 発明の名称 異方性液晶状のポリテトラフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレン共重合体水性分散物

⑯ 特願 昭62-140115

⑰ 出願 昭62(1987)6月5日

優先権主張 ⑬ 1986年6月6日⑭ 米国(US)⑮ 871244

⑯ 発明者 トマス・ヨゼフ・フ オルダ ドイツ連邦共和国DE 6238ホーフハイム・ケルテンシュトラーセ 11

⑯ 発明者 ハインツ・ホフマン ドイツ連邦共和国8580バイロイト・バルトシュタインリンク 40

⑯ 出願人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケットストリート 1007

⑯ 代理人 弁理士 小田島 平吉 外1名
最終頁に統く

明細書

1 発明の名称

異方性液晶状のポリテトラフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレン共重合体水性分散物

2 特許請求の範囲

1. テトラフルオロエチレン、又は50モル%以上のテトラフルオロエチレン及び50モル%以下の、それと共に重合し得るコモノマーの混合物を水性媒体中で、事实上競業のない系で逆離基重合させることによる異方性、液晶状の水性分散物を製造する方法において、0.0001-0.1重量/容量%の逆離基開始剤、及び式RA:

但し Rは

1) $Z - (-CF_2-)x - (-CH_2CH_2-)y$ で、

yは0又は1であり;

xは7ないし13であり;且つ

ZはH、F、CI、又はBrであり;又は

2) $W - CF_2CF(W)O - (-CF_2CF(CF_3)O -)_z - CF_2CF -$ で、

zは1ないし2であり;且つ

WはCI、又はFである;又は

3) $Z - (-CF_2-)x - (-CH_2-)y$ で、

yは0、1又は2であり;

xは8ないし13であり;且つ

ZはH、F、CI又はBrである;及び

Aは- SO_3M 、- $COOM$ 又は

- SO_3NR_2 で、ここでは

Mは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 又は NH_4^+ であり;

Rは- CxH_{2x+1} であり;

xは1ないし5である、

で表される界面活性剤の存在下で、但し該活性剤の濃度を臨界ミセル濃度(cmc)ないし重合媒体中

における界面活性剤の全溶解度に至る範囲とし、テトラフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレンと最高1モル%のそれと共に重合し得るコモノマーの混合物を、40-150°Cで、1-180

分間、テトラフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレン/コモノマーの圧力を20-2000 psig(138-13,800 kPa)として重合させ

ることを特徴とする方法。

2. 重合時間が約1-120分、温度が60-100°C、テトラフルオロエチレンの圧力が60-600 psig(414-4,140 kPa)、開始剤の濃度が0.005-0.020重量/容量%であり、且つ界面活性剤の濃度が0.05ないし約5重量/容量%に至る範囲であることを特徴とする特許請求の範囲1項記載の方法。

3. テトラフルオロエチレン/コモノマー混合物が、80モル%以上のテトラフルオロエチレン及び20モル%以下のコモノマーから成ることを特徴とする特許請求の範囲2項記載の方法。

4. 該混合物が少なくとも 9.8 モル% のテトラフルオロエチレン及び 2 モル% よりも多くないモノマーから成ることを特徴とする特許請求の範囲 3 项記載の方法。

5. 該コモノマーが沸化ビニリデンであること を特徴とする特許請求の範囲 3 项記載の方法。

6. 頭コモノマーがヘキサフルオロプロピレンであることを特徴とする特許請求の範囲を記載

分飲物。

13. 共重合体が80モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び20モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを得る特許請求の範囲12項記載の分散物。

14. 共重合体が少なくとも 98 モル%のテトラフルオロエチレン振り返し単位及び 2 モル%以下のコモノマー振り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲 1-3 项記載の分散物。

15. 少なくとも二相から成り、最上相はポリテトラフルオロエチレン、及び50モル%以上のアトラフルオロエチレン換算単位及び50モ

ル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた重合体の棒状粒子から成る等方性水性分散物であり、残りの相の各々はポリテトラフルオロエチレン、及び50モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び50モル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた

の方法、

7. 該コモノマーがパーカルオロプロピルビニルエーテルであることを特徴とする特許請求の範囲4項記載の方法。

8. 该コモノマーがパーアルオロブチルエチレンであることを特徴とする特許請求の範囲 4 項記載の方法。

9. パッチ方式で行われることを特徴とする特許請求の第図 1 项記載の方法。

10. 連続方式で行われることを特徴とする特 種請求の範囲 1 項記載の方法。

11. 特許請求の範囲1項記載の方法で製造されたことを特徴とするポリテトラフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレン共重合体の異方性液晶状水性分散物。

12. ポリテトラフルオロエチレン又は50モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び50モル%以下のテトラフルオロエチレンと共に重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた重合体の異方性液晶状水性

重合体の異方性液晶状水性分散物であることを特徴とする水性分散物。

16. 各相において、重合体が80モル%以上
のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び20
モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成るこ
とを特徴とする特許請求の範囲15項記載の分散
物。

17. 各相において、共重合体が少なくとも98モル%のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び2モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲16項記載の分散体。

18. ポリテトラフルオロエチレン、及び50モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び50モル%以下のテトラフルオロエチレンと共に重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた重合体の異方性液晶状水性分散物の混合物から成り、重合体の合計重量に対する水性ポリテトラフルオロエチレン分散物の重量%が事实上ポリテトラフルオロエチレン

ンの球状粒子から成ることを特徴とする水性分散物。

19. 該共重合体が 80 モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び 20 モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲 18 項記載の分散物。

20. 該共重合体が少なくとも 98 モル%のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び 2 モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲 19 項記載の分散物。

21. ポリテトラフルオロエチレン、及び 50 モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び 50 モル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた重合体の織維を製造する方法において、ポリテトラフルオロエチレン、及び 50 モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び 50 モル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から選ばれた重合体の異方性被

25. 該濃度が約 5 重量%であることを特徴とする特許請求の範囲 24 項記載の方法。

26. 湿式紡糸法が使用されることを特徴とする特許請求の範囲 21 項記載の方法。

27. 乾式ジェット湿式紡糸法が使用されることを特徴とする特許請求の範囲 21 項記載の方法。

28. 非能結法によって製造され、ポリテトラフルオロエチレン、又は 50 モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び 50 モル%以下のテトラフルオロエチレンと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成る共重合体から成ることを特徴とする白色織維。

29. 異方性液晶状水性分散物に、事実上ポリテトラフルオロエチレンの球状粒子から成る水性ポリテトラフルオロエチレン分散物を、重合体の合計重量に対し最高 9.5 重量%まで混合することを特徴とする特許請求の範囲 21 項記載の方法。

30. 混合した分散物が、事実上ポリテトラフルオロエチレンの球状粒子から成る水性ポリテトラフルオロエチレン分散物を 91.5 ないし 95

品状水性分散物を、塩化カルシウム又はマグネシウムの希薄水溶液、1-98% H₂SO₄/水、1-30% HCl/水、末端-SO₃ 基を含む界面活性剤の存在において製造された分散物に対してはエタノール、又は末端-COO 基を含む界面活性剤の存在において製造された分散物に対しては C₁₋₆H₂₋₁₁N(CH₃)₂⁺ Br⁻ の水溶液中に押し出し、そしてこのようにして製造された織維を収穫することを特徴とする方法。

22. 該共重合体が 80 モル%以上のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び 20 モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲 21 項記載の方法。

23. 該共重合体が少なくとも 98 モル%のテトラフルオロエチレン繰り返し単位及び 2 モル%以下のコモノマー繰り返し単位から成ることを特徴とする特許請求の範囲 22 項記載の方法。

24. 塩化カルシウム又は塩化マグネシウムの濃度が 2-10 重量%であることを特徴とする特許請求の範囲 21 項記載の方法。

重量%含有することを特徴とする特許請求の範囲 29 項記載の方法。

31. ポリテトラフルオロエチレンの事実上球状粒子から成る分散物がフルオロカーボン系界面活性剤を含むことを特徴とする特許請求の範囲 29 項記載の方法。

32. 該界面活性剤が C₁₋₆F₁₁₋₁₈CO₂NH₂ であることを特徴とする特許請求の範囲 31 項記載の方法。

33. 該界面活性剤が C₁₋₆H₂₋₁₁CO₂NH₂ であることを特徴とする特許請求の範囲 31 項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

発明の技術的背景

本発明の分野

本発明は少なくとも一つの異方性液晶状相を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)及びテトラフルオロエチレン(TFE)共重合体の水性分散物に因し、且つ該異方性液晶状相から直接的に製造された白色の PTFE 及び TFE 織維に関するものである。

する。

本発明の背景

テトラフルオロエチレン(TFE)分散重合の際に、棒状を含む種々の粒子形態が生成することは、本分野では示されている(例えばT. シミズ[S. Shimizu]等、コーブンシ・カコウ[Kobunshi Kaishi, 1981年、30巻(10号), 473頁]; ケミカル・アブストラクト[C. A.]1981(12), 86199p; 1974年3月12日付けで公開特許公報昭49-27587号として発行された日本国特許出願昭-47-67565号; セグチ[Seguchi]等、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス、「Journal of Polymer Science」、ポリマー・フィジックス・エディション[Polymer Physics Edition], 12巻、2567-2576頁(1974年); 及び米国特許第2,599,750号; 米国特許第2,559,751号; 及び米国特許第2,559,752号参照のこと)が、しかし分離した異方性相の自然生成ではない。この相は、英国特許明細書第813,332号(及びそ

更に他の目的は成形構造物、例えば該方法によって製造された繊維を提供することである。これら及び他の目的は後文で明らかになるであろう。

本発明の詳述

本発明は異方性、液晶状のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、及びテトラフルオロエチレン(TFE)共重合体水性分散物に関するものである。本発明の異方性液晶状分散物は、後文で詳細に示す方法に従って製造した時に自然に生成する。本発明の異方性液晶状分散物は、後に述べる方法によって製造された全体的な分散物から成ることができる、又は部分的な分散物から成ることができる。後者の方の水性分散物は、本発明の一部とは考えられない極めて非異方性(即ち、等方性)相、及び各々が本発明の一部と見なされる一つ又は多数の異方性相から成る。新規異方性相又は相群は重合媒体中に使用される界面活性剤の構造及びその濃度及び純度に依存し、且つ重合過程の反応時間、及びTFE共重合体の場合にはT

れと事実上等価な米国特許第2,772,444号)に開示された、ビスコース溶液へのPTFE分散物の添加、セルローズを再生させるため硫酸中の筋糸、次いで焼結処理を含み、黒色のPTFE繊維を生成させ、該黒色繊維を漂白、例えば高温で強酸で処理することによって白色の繊維に二次加工するような現存する方法によるよりも、一段と容易に白色のPTFE繊維を製造する潜在能力を提供する。

本発明の目的は異方性の、液晶状(liquid crystalline)のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)及びテトラフルオロエチレン(TFE)共重合体の水性分散物を製造する方法を提供することである。他の目的はPTFE又はTFE共重合体からなる成形構造物として直接二次加工できるような分散物を提供することである。もう一つの目的は凝固法によりPTFE又はTFE共重合体からなる成形構造物として直接二次加工できるような分散物を提供することである。別な目的は成形構造物への直接二次加工方法を提供することである。

FEと共重合するコモノマーの構造に依存する。一つ又は多数の異方性相は本発明の方法によって製造することができ、異方性相(群)は分散物全体の容積の約5容積%ないし100容積%を構成することができる。異方性相(群)の量が分散物全容積の100%以下である時には、異方性相は重合の終了後72時間以内、しばしば4ないし72時間以内に下層として分離していく。

本発明の異方性液晶状分散物の透過電子顕微鏡写真は束状に集合している棒状のPTFE(又はTFE共重合体)が高い比率で存在していることを示している。PTFEの棒状粒子を含む分散物の生成は従来技術においても述べられているが、棒状粒子それ自体の存在は異方性液晶状分散物の自然生成の唯一の指標ではない。P. J. フローリー(Flory)、プロシーディング・オブ・ザ・ロイヤル・ソサイエティ・オブ・ロンドン(Proceedings of Royal Society of London), A 234巻、73頁(1956)の研究から周知のように、自然の異方性相の生成は棒状粒子の濃度及び

そのアスペクト比(aspect ratio)、即ち長さと直径の比の両者に決定的に依存する。異方性相は十字偏光子(crossed polarizer)を通して見た時に、複屈折によって検出することができる。テトラフルオロエチレン(TFE)の水性分散重合中に一つ又は多数の異方性相の生成を抑制する總ての因子は完全には理解されていないが、ここで述べた一連の条件は少なくとも5%の異方性液晶相から成る分散物を生成する点で一致している。異方性相中に存在する自然な秩序は、白色のPTFE及びTFE共重合体繊維のようなPTFE及びTFE共重合体の成形品の直接製造に有利に用いられる。

重合の際に存在し、ここで必須である界面活性剤の構造は式RA

但し Rは

1) $Z - (-CF_2 -)_x - (-CH_2CH_2 -)_y$ で、
yは0又は1であり；
xは7ないし13であり；且つ
ZはH、F、Cl、又はBrであり；又は

も大きくなければならないことも見出だされている。前記の式の記載事項内に入る他の界面活性剤についても同様な観察結果が得られている。しかし当該分野の習熟者にとっては、余分な実験を行わずとも適当な及び/又は最適な界面活性剤濃度を容易に決定することができるから、それらの実施例についてはこれ以上言及しない。

cacは界面活性剤の構造に依存し、当該分野で公知の種々の方法で測定できる。例えばcacは水溶液の表面張力を界面活性剤濃度に対してプロットすることによって決定することができる。曲線の傾斜に明らかな変化が起こる濃度をcacとすることができる。本発明の界面活性剤に対する一般的なcacの値を第1表に示す。

2) $W - CF_2CF(W)O - (-CF_2CF(CF_3))_z$
O -)₂ - CF₂CF₂ - で、
zは1ないし2であり；且つ
WはCl、又はFである；又は

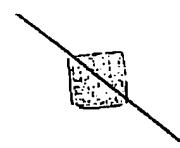
3) $Z - (-CF_2 -)_x - (-CH_2 -)_y$ で、
yは0、1又は2であり；
xは8ないし13であり；且つ
ZはH、F、Cl又はBrである；及び
Rは-SO₃M、-COOM又は
-SO₃NR₂で、ここでは
MはLi⁺、Na⁺、K⁺又はNH₄⁺であ
り；
Rは-C_xH_{x+1}であり；
xは1ないし5である。

で表される。

水性重合媒体中の界面活性剤の初期濃度は重要であり、少なくとも界面活性剤の臨界ミセル濃度(cac)に等しくなければならない。本文中の実施例30で、使用可能な界面活性剤の一つについて指摘されたように、界面活性剤の濃度はcacより

界面活性剤	界面活性剤濃度の測定		
	cac (モル/リットル)	CMC (モル/リットル)	CMC(重量%)
C ₂ F ₅ COOLi	0.087	3.2	
C ₂ F ₅ COOLi	0.032	1.3	
C ₂ F ₅ COOLi	0.0095	0.45	
C ₂ F ₅ COOLi	0.004	0.21	
C ₂ F ₅ COOLi	0.031	1.4	
C ₂ F ₅ SO ₃ NEt ₃	0.00095	(b)	0.60
C ₂ F ₅ SO ₃ Li	0.0071	(b)	0.36
C ₂ F ₅ SO ₃ K	>0.0028	(b)	0.15
C ₂ F ₅ COONa	0.0094	(b)	0.49
C ₂ F ₅ COONH ₄	—	—	0.32
C ₂ F ₅ CH ₂ CH ₂ SO ₃ NH ₄	—	—	0.19

Et = エチル
(a) = E.オリヴェラス(Olivras)、M.-T.モーラー(Maurer)及びA.マーラン(Braun)
ヘルツェン(ヘルツェン・カ・アフタ(Heitz-Chefner)、1183頁(1983)
(b) = H.ホフマン(Hoffmann)及びW.ウルブリッヒ(Ulbricht)、シャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー(J. Phys. Chem. 106卷、167頁(1977))



一般に界面活性剤の濃度が、 c_{ac} を超えて重合媒体中における所与の界面活性剤の全溶解度に等しくなる上限まで増加するに従って異方性相の量は増大する。本文中の実施例30で、使用可能な界面活性剤の一つについて指摘されたように、異方性相の量はピークに到達し、次いで界面活性剤の濃度が更に増加すると低下することが見出された。いずれの場合でも、本発明の方法で使用される弗羅化界面活性剤は幾分か高価であると思われるから、非常に高濃度の界面活性剤を使用することは経済的に有利ではない。実際には、使用される界面活性剤の量は使用される界面活性剤の量の経費と、それに伴って生成する異方性分散物の量とを勘案して決定すべきである。初期濃度は少なくとも c_{ac} に等しいと言うことがある限り、当該分野の習熟者にとっては所望の結果を得るために最適濃度を選択することは可能である。好適な濃度は約 c_{ac} から約5重量/容量%までの濃度範囲である。重量/容量%は界面活性剤の重量の100倍を溶液の体積で割ったものとして定義される

するために当該分野の習熟者によって上記の制限内で変更することができる一連の条件に対し決定的な依存性を有している。

本発明の分散重合方法はTFEの圧力を20-2000 psig (138-13,800 kPa)として行なわれ、60-600 psig (414-4140 kPa)が好適な範囲である。一般に高い圧力を用いれば、高い分子量の重合体の生成に有利である。

重合に使用される温度は40-150°Cであり、60-100°Cが好適な範囲である。

本発明の分散重合工程に使用し得る開始剤はTFEの重合及びTFE共重合に普通に使用される開始剤、例えばシスクシン酸過酸化物、及び過硫酸塩、例えば過硫酸アンモニウム、カリウム又はナトリウム塩のような過酸基開始剤を含んでいる。開始剤の濃度は0.0001ないし0.1重量/容量%であることができる。好適な範囲は0.005ないし0.020重量/容量%である。

重合媒体は水であり、重合はバッチ式又は連続

る; 例えば1重量/容量%溶液は、溶液100cc中に1gの界面活性剤を含んでいる。

界面活性剤の純度は安定な、異方性液晶分散物を得るために重要である。一般に界面活性剤の純度は95%よりも大きく、好適には99%よりも大きい必要がある。勿論過剰な不純物が存在すれば、その構造が本発明に対し必須である界面活性剤の量を減少させることになる。さらにの場合には不純物は重合に悪影響を与える。

重合時間も又最適量の異方性液晶状相又は相群を製造する際に重要である。約1分ないし約120分の次元の短い重合時間で最良の結果が得られ、異方性液晶状相(群)の量及び組織成合は重合時間が増加するにつれて減少する。所与の一定の重合条件に対する最適の重合時間は、一定の時間間隔毎に重合反応混合液の一部を取り出し、高分子量に存在する異方性液晶状相の量を測定することによって決定できる。

上記の記載から明らかのように、本発明の異方性液晶状分散物の自然生成は、所望の結果を達成式のいずれかで行うことができる。

競争は重合を抑制することが知られており、重合の開始前及び重合の間は事実上排除すべきである。

本発明の好適な重合体はTFEのホモポリマー、即ちP-TFEである。しかし本発明の異方性分散物はTFE及びそれと共重合し得る任意のコポリマーから成ることができる。該コポリマーは例えばヘキサフルオロプロピレン、弗化ビニリデン、バーフルオロプロピルビニルエーテル及びバーフルオロアチルエーテルを含んでいる。該共重合体は大きい分子、即ち50モル%以上、好適には80モル%以上のTFE繰り返し単位、及び少ない分子、即ち50モル%以下、好適には20モル%以下の、TFEと共重合し得るコモノマーの繰り返し単位から成っている。実施例31-34はTFE共重合体から成る本発明の異方性分散物の具体化を示している。TFEと共重合し得る或種のコモノマーの場合は、重合繰り返し単位のコモノマー濃度は前述の量以下、恐らく2モル%又はそ

れ以下(例えば約1モル%)に制限されるべきであり、その場合にはPTFE重合繊り返し単位の濃度は98モル%又はそれ以上(例えば約99モル%)となることは理解されよう。当該分野の習熟者は、本発明の異方性液晶状水性分散物を得るために、余分な実験操作を行なうことなくPTFEと共に重合し得るコモノマーの最大量を容易に確かめることができる。ここで言う好適な共重合体は20モル%以下の弗化ビニリデン繊り返し単位から成るPTFE/弗化ビニリデン共重合体及び2モル%より多くないヘキサフルオロプロピレン、バーフルオロプロピルビニルエーテル又はバーフルオロブチルエチレンのコモノマー繊り返し単位から成るPTFE共重合体を含むものである。

重合の間に重合体の棒状粒子が生成する。これらは束状に集合して本発明の異方性液晶状PTFE相の透過電子顕微鏡写真(第1図)は長い棒状物の存在と高度の秩序性を示している。棒の長さは反応時間が長くなる程減少し、第2、3及び4図に示す

場を取り去った後の経過時間は約10分であることが認められた。本発明の方法によって得られる上方相は分散物の全容積に対し、0%以上から100%以下までを構成し、下相は100%以下から0%以上を構成する。

本発明の他の具体化においては、單一相の、異方性液晶状分散物の製造が実施例18-24に呈示されている。十字偏光子の間で分散物を検査すると、それは実施例18の生成物を第11図に示すように複屈折性であることが明示される。單一の棒状PTFE粒子の電子顕微鏡写真は重合体繊維が棒と同方向に配列していることを示す。これは又高分解能透過電子顕微鏡によっても見ることができる。

白色のPTFE又はTFE共重合体繊維は、塩化カルシウム又はマグネシウムの希薄水溶液、1-98%H₂SO₄/水、1-30%HCl/水、末端-COO基を含む界面活性剤の存在において製造された分散物に対してはエタノール、又は末端-COO基を含む界面活性剤の存在において

ような棒状PTFE粒子の組織化の度合も同様に減少する。第1図ないし4図は実施例1,3,4及び5において、反応時間を1、30、60及び180分として生成した棒状粒子の電子顕微鏡写真を示す図である。

單一棒状のPTFE粒子の電子顕微鏡写真は重合体繊維が棒と同方向に配列していることを示し、第5図に図示する通りである。反応時間が長くなると棒の長さが減少することと一致して、異方性液晶相の領域の寸法も又、反応時間5、30、60及び180分として(実施例2ないし5)本発明の方法を実行して製造された相を、100倍の倍率顕微鏡で観察した結果を図示する第6ないし9図に示すように減少している。

本文の実施例1-17は多相分散物が製造される本発明の具体化を表すものである。該分散物の上層も又棒状粒子を含んでいる。しかし異方性液晶状の下相と対照的に、上層の棒状粒子は等方的に分布している。しかしそれらは磁場において配列することができ、非常に強い複屈折を示す。確

製造された分散物に対してはC₁₂H₂₅N(CH₃)₂Brの希薄、例えば2重量%の水溶液というような凝固剤に、異方性液晶分散物を添加することにより容易に結晶化することができる。得られる繊維は配向された繊維が製造されたことを指示する極めて強い光学的複屈折を示す。これは例えば第10図に図示するように繊維のX線測定からも認めることができる。

上記の記載から明らかのように、ここで本発明によって製造された異方性液晶状分散物は、白色のPTFE又はTFE共重合体繊維を製造する方法、即ち、焼結方法、黒色PTFE繊維の中間的形成及び脱色を必要とする従来法と異なる別法を提供する。このような従来法で製造された繊維は市販され入手できる。

ここで本発明の方法により製造された繊維の性質は、重合体の分子量、使用された凝固剤、紡糸速度(凝固剤中への)及び繊維に与えられた熱処理を含むが、必ずしも限定されない各種の因子に依存している。一般に繊維の望ましい性質の大部分

は重合体の分子量の増加と繊維の熱処理によって増大される。塩浴液が凝固剤として用いられた時には、塩を充分に繊維から洗い去らなければ、繊維の性質は低下する可能性がある。第2表に市販の入手し得る自然(黒色)及び漂白(白色)PTFE繊維の物理的性質が示されている。ここで本発明の方法によって提供することができる白色配向繊維に典型的である物性データが比較のために同表に含まれている。表示のデータは上述の界面活性剤(3)を用いる本発明の方法、即ち單一相の、異方性液晶状分散物を与える具体化によって製造された異方性液晶状分散物から製造された繊維について得られたものである。かような液晶状分散物から製造された繊維の性質及び多相分散物の異方性液晶状相から製造された繊維の性質は事实上同一である。表中には、強力(T)及びモジュラス(M)は% / デニールで表され、伸び(E)は%で表されている。強力及びモジュラスは破断時のデニールを用いて計算されている。熱処理は370℃で約60秒間であり、熱処理の間、元の長さを

保つように370℃で延伸された。更に第2表のデータ及びデータを得る方法に関して言えば、デニールは繊維900ノートル当たりの繊維の本数として定義されているから、繊維が延伸される時にはデニールは減少する。強力及びモジュラスはデニールが減少するにつれて増大するから、本発明の繊維はデニール7においてより高い強力及びモジュラスを呈することになる。

市販入手可能	T	E		M	T	E		M
		77	150			500	8	
自然	2.1	1.3	<1	0.2	0.6*	0.1	5	5
漂白	0.9	0.6*	0.8	0.01	0.01*	0.01	0.8	0.8
本発明								
繊維の性質								
物理的性質								
物理的性質								

* 周の应力、即ち遮断前の実際の应力
** 一定の長さを保持しつつ熱処理

白色PTFE及びTFE共重合体繊維はPTFE又はTFE共重合体の棒状粒子の異方性液晶状水性分散物(本発明の分散物)及び事实上PTFEの球状粒子から成る市販の水性PTFE分散物の混合物から成る水性分散物から製造できる。繊維に要求される性質によっては、該混合物は重合体の合計重量に対し最高95重量%の市販の水性分散物から成ることができる。この態様は実施例44及び45に示されている。

異方性液晶状水性分散物の繊維への直接転換について上記に詳述したが、分散物をこのような用途に限定するとか、或いは直接転換を行うと記載された方法に限定する意図はない。当該分野の習熟者は該分散物から製造できる他の成形構造物を容易に想起するであろう。又更に直接転換を行う為の上記の凝固法以外の方法を方法を想起するであろう。

本発明を実施例によってさらに詳述するが、本発明は下記実施例によって限定されるものではない。総ての温度は摺氏の度で示されている。

実施例 1-5

界面活性剤として $C_14COONH_4$ を用いる、 PTFE 分散物の相分離を経る真方性 PTFE 分散物の製造法

機械的攪拌機を備えた 400 ml のガラス製反応容器に、 2 g のパーフルオロデカン酸アンソニウム、 200 ml の水及び 12 mg の $K_2S_2O_8$ 開始剤を投入した。容器を油真空ポンプで真空中に引き、反応器中に窒素を入れ、そして溶液を約 5 分間攪拌した。脱気操作を全部で 3 回繰り返した。速乾的に脱気している途中の、反応器に窒素が充満している間に、 TFE 管路から空気を無くするために反応器中に少量の TFE を放出した(脱気法の一部としてではなく)。最終的に真空とした後、攪拌速度を 1000 rpm に増加させ、容器を TFE で 50 psig (34.5 kPa) まで加圧した。 TFE の供給を停止し、反応容器を水浴 (84°) 中に入れた。内容物の温度が上昇し始め、内部圧が増大した。重合が開始(内部圧の減少で示される)した時、 TFE の供給を再開し、 60 psig

(414 kPa) の一定圧力に保持した。内部温度が 77° に達した時に、タイマーを起動した。重合は第 3 表に示したように特定の時間の間繰り返した。

重合後容器に約 4 時間放置すると、分散物は相分離を呈した。十字偏光子の間で両相を観察すると、上相(容積の 90-95%) は放置しても複屈折性でない(即ち、等方性であった)が、分散物を攪拌した時に、攪拌が粒子の配列を起こさせて複屈折性となった。この配列(配向)は前述のように磁場によっても生起することができる。下相(容積の 5-10%) は分散物を静置した時も、攪拌した時と同様に複屈折性であった。データは第 3 表に示され、最後の二つの欄は全体の分散物 (C_T) 及び下相(真方性相) (C_L) の重合体の濃度を % で示してある。

実施例番号	反応時間(分)	重合体濃度 (C_T)	重合体濃度 (C_L)
1	15	3.30	6.00
2	30	6.00	10.50
3	60	—	—
4	180	—	—
5	1320	—	—

各 5 件の実施例の場合の PTFE の分子量 (M_w) は、 T. サワ (Sawa)、 M. タケキサ (Takekisa) 及び S. メチ (Mechi) によりジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス (J. Applied Polymer Science)、 17 卷、 3252 頁 (1973 年) に記載された示差走査熱量計 (DSC) により測定したところ、 25,000 であった。一層高い分子量を持った重合体は TFE の圧力を高め、開始剤濃度を減少させることによって製造できる。

実施例 6-10

各種の界面活性剤を用いる、 PTFE 分散物の相分離を経る真方性 PTFE 分散物の製造法

第 4 表に示すように、各種の界面活性剤及び各種濃度の界面活性剤を用いて実施例 1-5 を繰り返し行った。各場合とも真方性相の生成を伴う相分離が観察された。得られた結果は全分散物中ににおける重量 % で表した重合体の濃度を含めて第 4 表に示されている。

実験番号	界面活性剤	重量% / 容量%	反応時間 (分)	重合体 C ₁	
				1	2
6	C ₂ F ₅ SO ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	1	1	1.1%	1.6%
7	C ₂ F ₅ SO ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	1	30	30	7.9%
8	C ₂ F ₅ COOK	1	30	1.6%	1.6%
9	C ₂ F ₅ COONH ₄	2	10	1.6%	1.6%
10	C ₂ F ₅ COONH ₄	3	40	12.2%	

繊維が製造された。

実施例 12

C₂F₅COONaを界面活性剤として用いるPTFE分散物の相分離を経る異方性PTFE分散物の製造法

2 g の C₂F₅COONaを界面活性剤として用いて実施例 11 を繰り返し行った。重合後室温で一晩(約 14 時間)放置すると、分散物は相分離を示した。下相(異方性相)は全容積の約 5% を占めていた。

異方性相を注射器によって 5% C₆Cl₂及び 5% MgCl₂水溶液に添加すると、異方性相から良好な繊維が製造された。

実施例 13

C₂F₅COOKを界面活性剤として用いるPTFE分散物の相分離を経る異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤として 2 g の C₂F₅COOKを用い、開始剤として 1 g の K₂S₂O₈を用いて実施例 11 の方法を繰り返し行った。重合後相全体

実施例 11

F₂(-CF₂CF₂-)n-CH₂CH₂SO₃Kを界面活性剤として用いるPTFE分散物の相分離を経る異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤として C₂F₅COONH₄の代わりに 4 g の F₂(-CF₂CF₂-)n-CH₂CH₂SO₃Kを用いて実施例 1-5 の方法を繰り返し行った。この実験において用いられた界面活性剤混合物の組成は下記の通りであり、重量%で表してある：

$$\begin{aligned}
 n = 2 & : 2\% \\
 n = 3 & : 3.6\% \\
 n = 4 & : 3.2\% \\
 n = 5 & : 1.9\% \\
 n = 6 & : 1.1\%
 \end{aligned}$$

重合時間は 30 分であった。重合後室温に約 12 時間放置すると、分散物は相分離を示した。下相(異方性相)は全容積の約 7% を構成していた。異方性相を注射器によって 5% C₆Cl₂及び 5% MgCl₂水溶液に添加すると異方性相から良好な

が約 4 時間の間複屈折性であった；12 時間後に相分離が生じた。下相(異方性相)は全容積の約 80% を占めていた。上相は複屈折性ではなかった。

下相を用い、本文に記載されたようにして繊維の紡糸が可能であった。

短時間接着すると相全体が複屈折性となり、相全体から繊維を製造することができた。室温に 72 時間放置後、下相(異方性相)は全体の容積の 20% となった。

実施例 14

界面活性剤として 2 g の H₂(-CF₂-)₁₀COONH₄を用いて実施例 1-3 を繰り返し行った。重合後室温で一晩(約 14 時間)放置すると分散物は相分離を示した。下相(異方性相)は相全体の約 15% を占めていた。

実施例 15

C₂F₅O(CF₂CF₂(CF₂)O)₂CF₂COONaを界面活性剤として用いるPTFE分散物の相分離を経る異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤として2 g の $C_2F_5O(CF_3CF_2O)_2CF_2CF_3COONa$ 及び開始剤として1 mg の $K_2S_2O_8$ を用いて実施例1-5の方法を繰り返し行った。重合時間は6.0分であった。重合後相全体が真方性であった。分散物を一晩放置すると相分離を示した。下相(真方性相)は容積全体の約15%を占めた。

実施例 1-6

$C_1CF_3C(Cl)(F)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_3COONa$ を界面活性剤として用いる PTFE 分散物の相分離を経る真方性 PTFE 分散物の製造法

界面活性剤として2 g の $C_1CF_3C(Cl)(F)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_3COONa$ を用いて実施例1-5の方法を繰り返して行った。重合時間は2.5分であった。分散物を一晩放置すると相分離を示した。下相(真方性相)は容積全体の約80%を占めた。

実施例 1-7

$C_2F_5COONH_4$ を界面活性剤として用いる PTFE 分散物の相分離を経る真方性 PTFE 分散物の製造法

始剤を装入した。容器を油真空ポンプで真空中に引き、反応器中に窒素を入れ、そして溶液を約5分間攪拌した。脱気操作を全部で3回繰り返した。逐次的に脱気している途中の、反応器に窒素が充満している間に、TFE管路から空気を無くするために反応器中に少量のTFEを放出した。最終的に真空とした後、攪拌速度を1000 rpmに増加させ、容器をTFEで50 psig (345 kPa)まで加圧した。TFEの供給を停止し、反応容器を水浴(84°)中に入れた。内容物の温度が上昇し始め、内部圧が増大した。重合が開始(内部圧の減少で示される)した時、TFEの供給を再開し、60 psig (414 kPa)の一定圧力に保持した。内部温度が77°に達した時に、タイマーを起動した。重合は第5表に示したように特定の時間の間継続した。該表の最後の欄は分散物中の重量%で表した重合体の濃度を示す。

重合後、分散物全体は真方性挙動を示した。十字偏光子の間で分散物を分析した結果、複屈折性であることが示された。これは実施例1-9の重合

TFE分散物の相分離を経る真方性 PTFE分散物の製造法

界面活性剤として6 g (3%) の $C_2F_5COONH_4$ 及び開始剤として1 mg の $K_2S_2O_8$ を用いて実施例1-5の方法を繰り返し行った。重合時間は6.0分であった。重合後一晩(約12時間)放置すると PTFE 分散物は相分離を示した。下相(真方性相)は容積全体の約25%を占めた。

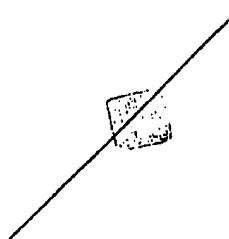
上記の実験を僅か3 g (1.5%) の $C_2F_5COONH_4$ を用いて繰り返し行った。一晩放置しても相分離は起こらず、分散物は労働力に誘発された複屈折性を示すに止どまった。分散物から繊維を紡糸(HCl / 水中に押し出すことによって)することはできなかった。

実施例 1-8-20

$C_2F_5SO_4K$ を界面活性剤として用いる真方性 PTFE 分散物の製造法

機械的攪拌機を備えた400 ml のガラス製反応容器に、2 g の $C_2F_5SO_4K$ (1重量/容積%)、200 ml の水及び10 mg の $K_2S_2O_8$ を

体に対し第11図に図示されている。



特開昭63-81104 (12)

界面活性剤の濃度を1 g (0.5重量/容量%)とした以外は実施例1-8を繰り返し行った。得られた分散物は界面活性剤の量が不充分であることを示し、等方性であった。

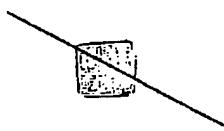
実施例 21-24

C₄F₉CH₂CH₂COOKを界面活性剤として用いる異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤としてC₄F₉CH₂CH₂COOKを1及び3重量/容量%用いて、実施例1-8-20を繰り返し行った。第6表は結果を総括したもので、最後の欄は分散物中の重合体の濃度を重量%で示している。

実施例番号	反応時間(分)	重合体濃度(%)		
		2.03	3.60	6.50
18	30			
19	60			
20	120			

実施例番号	反応時間(分)	重合体濃度(%)		
		1.8	1.9	2.0



実施例番号	反応時間(分)	重合体濃度(%)		
		1.61	2.80	3.10

重合後分散物全体が異方性的挙動を示した。十字偏光子の間で分散物を分析した結果、複屈折性であることが示された。

実施例 25

C₄F₉CH₂CH₂COONaを界面活性剤として用いる異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤としてC₄F₉CH₂CH₂COONaを1重量/容量%の濃度で用い、及び開始剤として1 gのK₂S₂O₈を用いて実施例1-8-20を繰り返し行った。分散物中における重合体の濃度は2.31%であった。相分離は起こらず、分散物は異方性であった。

実施例 26

C₄F₉CH₂CH₂COONH₄を界面活性剤として用いる異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤としてC₄F₉CH₂CH₂COONH₄を用いて実施例2-5を繰り返した。分散物中の重合体の濃度は5.02%であった。72時間後相分離は起こらなかった。分散物は異方性であった。

実施例番号	界面活性剤(重量/容量%)	反応時間(分)	重合体濃度(%)		
			1	30	60
2.1	1	15	1.61		
2.2	1	30		2.80	
2.3	1	60			3.10

実施例 27

$C_2F_5CH_2CH_2COOLi$ を界面活性剤として用いる異方性PTFE分散物の製造法

界面活性剤として $C_2F_5CH_2CH_2COOLi$ を用いて実施例25を繰り返した。分散物中の重合体の濃度は2.6%であった。分散物は異方性であった。

実施例 28

$C_2F_5CH_2CH_2COOLi$ を界面活性剤として用いる異方性PTFE分散物の製造法

1.0 g の $K_2S_2O_8$ を開始剤として用いて実施例27を繰り返して行った。分散物中の重合体の濃度は4.35%であった。分散物は異方性であった。

実施例 29

界面活性剤濃度を2%とし、反応時間を90分とし、且つ $K_2S_2O_8$ の量を1 g とした以外は実施例24を繰り返し行った。重合後、分散物全体が異方性的挙動を示し、複屈折性であった。分散物中のPTFEの濃度は約6.6%であり、重

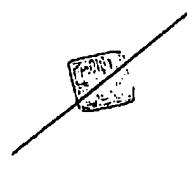
合体の収量は約13.1 g で、分子量は 1.71×10^5 であった。

実施例 30

異なった界面活性剤濃度でのTFEの重合

本実施例は重合の際に存在する界面活性剤の量が変化した時に、生成する異方性相の量(二相分散物中の)の変化を示すものである。

重合条件: 60 psi 及び 80°におけるTFEの重合; 200 mL の水; 1.0 g の $K_2S_2O_8$ 開始剤; 40-50分の反応時間。結果は第7表に示されており、その第三欄は界面活性剤の濃度対該界面活性剤のcmcの比率を示す。



三種の異なるバーフルオロアルカン酸リチウムの場合、初期界面活性剤濃度がcmc以下での重合では異方性相を与えないに対し、cmc以上で行なわれた重合は一致して異方性相を与えることが第7表において注目される。又cmcで C_2F_5COOLi を使用しても異方性相を与えないことが注目される。更に、異方性相の量は界面活性剤濃度がcmc以上に増大するにつれて増加する傾向があるが、例外として0.2モル/Lの濃度の C_2F_5COOLi の場合、0.14モル/Lの濃度の場合よりも異方性相の生成が少ない。

実施例 31

ヒーター、攪拌機及びガス導入管を備えた少容量のステンレス鋼の重合反応器から痕跡量の酸素を絶て除くために窒素でバージした。反応器に200 mL の水、4 g の $C_2F_5COONH_4$ (2%)、1.0 g の $K_2S_2O_8$ 及び 1.5 g のバーフルオロプロピルビニルエーテルを投入した。内容物を48°に加熱し、テトラフルオロエチレンを添加して圧力を6963 KPaに増大した。攪拌機を

実験 番号	界面活性剤 モル/リットル	濃度/CMC	異方性相の容積%	実験条件			
				初期界面活性剤濃度	cmc	cmc以上	cmc以下
1	C_2F_5COOLi	0.057	0.66	0	4.5	27.6	14.6
2	C_2F_5COOLi	0.096	1.1	1.6	0	<1	0
3	C_2F_5COOLi	0.14	1.6	2.3	0	1.6	0
4	C_2F_5COOLi	0.2	2.3	0	0	0	0
5	C_2F_5COOLi	0.017	0.52	0	0	0	0
6	C_2F_5COOLi	0.033	1.05	0	0	0	0
7	C_2F_5COOLi	0.065	2.10	0	0	0	0
8	C_2F_5COOLi	0.096	1.0	2.1	0	4	1.6
9	C_2F_5COOLi	0.02	0.41	4.1	0	15.4	36.9
10	C_2F_5COOLi	0.04	6.2	0	0	0	0
11	C_2F_5COOLi	0.059	0	0	0	0	0

1000 rpmに設定し、内容物を15分間80°に加熱し、次いで室温まで放冷した。

21.33%のPTFEを含む乳濁液全体は真方性であった。電子顕微鏡により乳濁液を試験した結果、約等量の紺及び球状物の存在が示された。重合体の赤外スペクトルは、共重合体中に1%のバーフルオロビニルエーテル重合体繰り返し単位の存在を示した。

真方性の乳濁液を5%の塩化カルシウム水溶液又は3%の塩酸水溶液中に押し出すことにより直接に纖維がつくられた。纖維は極めて複屈折性であった。

実施例 3.2

ヒーター、攪拌機及びガス導入管を備えた少容量のステンレス鋼の重合反応器から複数量の酸素を絶て除くために窒素でバージした。反応器に200gの水、2gのC₂F₅COONH₄(2%)、10kgのK₂S₂O₈及び0.5gのバーフルオロブロピルビニルエーテルを投入した。内容物を55°に加熱し、テトラフルオロエチレンを添加して圧力を6915kPaに増大した。攪拌機を1000 rpmに設定し、内容物を30分間80°に加熱し、

次いで室温まで放冷した。

乳濁液全体は真方性であった。共重合体の収量は25.1gであった。共重合体は2%のバーフルオロブチルエチレン重合体繰り返し単位を含んでいた。

纖維の紺糸(本文の別な箇所で記載された凝固剤中に)は乳濁液全体について可視であった。こうして得られた纖維の性質は下記に示されている。

纖維 デニール モジュラス 強力 伸び

焼結* 2190 1.0 0.08 492

焼結* 500 2.3 0.54 43

*一定の長さに保ちながら370°において

実施例 3.4

機械的攪拌機を備えた400mlのガラス製の反応容器に2gのC₂F₅COONH₄、200mlの水及び1kgのK₂S₂O₈を投入した。反応容器を油真空ポンプで真空に引き、反応容器中に窒

ンを添加して圧力を6915kPaに増大した。攪拌機を1000 rpmに設定し、内容物を60分間80°に加熱し、次いで室温まで放冷した。溶液は相分離を呈した。下の真方性相(全溶液の約80%)は複屈折性であった。上の等方性相は剪断力誘導によってのみ複屈折を示した。

電子顕微鏡により得られた二種のコポリマーの共重合体を試験した結果、紺の長さは0.2ないし2μmであることが示された。共重合体は又幾分球状粒子を含んでいた。

実施例 3.3

ヒーター、攪拌機及びガス導入管を備えた少容量のステンレス鋼の重合反応器から複数量の酸素を絶て除くために窒素でバージした。反応器に200gの水、4gのC₂F₅COONH₄(2%)、10kgのK₂S₂O₈及び0.5gのバーフルオロブチルエチレンを投入した。内容物を60°に加熱し、テトラフルオロエチレンを添加して圧力を6915kPaに増大した。攪拌機を1000 rpmに設定し、内容物を30分間80°に加熱し、

素を入れ、そして溶液を約5分間攪拌した。脱気操作を3回繰り返した。通常に脱気している途中の、反応器に窒素が充満している間に、TEF管路から空気を削くするために反応器中に少量のTEFEを放出した。最終的に真空にした後攪拌速度を1000 rpmに増速し、5%の沸騰化ビニリデン及び95%のテトラフルオロエチレンから成る混合ガスで容器を345kPaに加圧した。気体の供給を停止し、反応容器を84°の水浴中に入れた。内容物の温度が上昇し内部圧が増加した。重合が開始(内部圧の減少で示される)した時、コモノマーの混合ガスの供給を再開し、414kPaの一定圧力に保持した。内容物を60分間80°に加熱し、次いで室温まで放冷した。一晩放置した溶液は相分離を呈した。下の真方性相(45%)は複屈折性であった。共重合体の収量は9.4gであった。赤外分光法によって共重合体を試験した結果、11.6%の沸騰化ビニリデン重合体繰り返し単位の存在が示された。3%のHCl中に押し出すことによって、下相から纖維の紺糸は容

易に可能であった。

実施例 3.5-3.7

実施例 1-3 の真方性相から繊維の製造法

実施例 1-3 の真方性相を用いて、これらの各相を注射器によって 5% の CaCl_2 水溶液及び 5% の MgCl_2 水溶液中に添加することによって PTFE 繊維を製造した。塩を除去するために得られた繊維を適当に洗浄することができる。各場合において、生成した繊維は配向された繊維が得られたことを示す非常に強い光学的複屈折を呈した。実施例 2 の真方性相から製造された繊維は下記の性質を示した: モジュラス (M)、0.01 g / デニール; 強力 (T)、0.001 g / デニール; 破断時の伸び (E)、19%。

実施例 3.8-4.2

実施例 6-10 の真方性相から繊維の製造法

実施例 6-10 からの真方性相を注射器によって 5% CaCl_2 水溶液に添加した以外は、実施例 3.5-3.7 に記載されたようにして配向した PTFE 繊維を製造した。

実施例 2.4 の分散物から製造された紡糸したままの繊維の機械的性質を、インストロン (Instron) 引っ張り試験機を用いて室温で測定した。初期試験長さは 10 mm であり、クロスヘッド速度は 1.27 mm / 分であった。モジュラス (M) は 1.3 g / デニール; 強力 (T) は 0.02 g / デニール; 及び破断時の伸び (E) は 2% であった。光学顕微鏡写真 (第 2 図) 及び X 線回折图形は繊維の方向に PTFE 分子が良好に配列していることを示した。紡糸したままの繊維の熱つかを引き続々 370° で 1 分間加熱した。これらの繊維の機械的: M、5.2 g / デニール; T、0.13 g / デニール; 及び E、35% であった。

実施例 4.4

市販により入手できる (E. I. デュポン・デ・ネモアス・アンド・カンパニー [de Pont de Nemours and Company] 製) の PTFE 乳液液 (43.7% の棒状粒子)、25 ml、及び本文に記載された方法に従って製造された 25 ml の真方性 PTFE 乳液液 (4.7% の棒状粒子) を 50%

実施例 1.8-2.4 の真方性 PTFE 分散物から繊維の製造法

下記の方法によって真方性 PTFE 分散物から配向した PTFE 繊維が容易に得られる。分散物をピストン駆動式実験室用紡糸装置中に導入し、ノズル (直径 0.5 mm) を絶て凝固浴中に押し込む。湿式紡糸 (浴の表面より下に沈没分散物を導入する) 及び乾式ジェット湿式紡糸 [dry-jet wet-spinning] (又は "エアギャップ紡糸 [air-gap spinning]" と称する) 技術がうまく使用できるが、後者が好適である。一般にはエアギャップは 1-5 mm の範囲である。繊維は、5 重量% の CaCl_2 水溶液 (実施例 2.3 及び 2.4); 1-9.8% の硫酸 / 水 (実施例 2.1-2.4); 1-30% HCl / 水 (実施例 4-7); 及びエタノール (実施例 1.8-2.0) を含む浴 (長さ 100 cm) 中で凝固される。巻き上げ速度は一般に、紡糸延伸なしで 20 mm / 分であった。それ以上の処理を加えることなく凝集性の繊維が得られた。

で混合した。混合物は混合体の合計量に対して 9.5 重量% の棒状粒子を含んでいた。混合物から 3% HCl 中で凝集性の繊維が紡糸された (エアギャップ紡糸)。繊維は 2.5 ノートル / 分の速度で退縮方式で延伸することができた。繊維の性質は下記に表示されている。繊維 1 は 370° で焼結され、繊維 2 は一定の長さに保ちながら 370° で焼結された。

繊維	強力 (g/den)	伸び (%)	モジュラス (g/den)	デニール (den)
1	0.13	492	0.70	1150
2	0.43	28	1.50	292

実施例 4.5

20 ml の市販の PTFE 乳液液及び 10 ml の真方性乳液液を用いて実施例 4.4 の方法を繰り返した。混合物は混合体の合計量に対して 5 重量% の棒状粒子を含んでいた。繊維の性質は下記に表示されてある。繊維 3 は 370° で焼結され、繊維 4 は一定の長さに保ちながら 370° で焼結された。

強力 伸び モジュラス デニール

濃度	(g/den)	(%)	(g/den)	(den)
3	0.08	5.92	—	18.90
4	0.78	18	4.90	39.5

実施例44及び45の混合分散物の製造に際して、ゲルの生成が最初に観察された。この問題は混合を50°で行うことにより、又は通常使用されるフルオロカーボン系界面活性剤、例えばC₁F₇CO₂NH₂又はC₁₁H₂₂CO₂NH₂を添加することによって回避することができた。

本発明を実行する際の最善の方法

本発明の実行に際して現在意図されている最善の方法は、本明細書で述べた詳細な説明によって提示されている。

4 図面の簡単な説明

第1図ないし第4図は反応時間を夫々1、30、60及び180分として行なわれた本発明の方法によって製造された棒状PTFE粒子の透過電子顕微鏡写真である。第5図は本発明の方法によって製造され、室温で記録された棒状PTFE粒子の電子線回折图形である。第6図ないし第9図は

夫々5、30、60及び180分の反応時間を用いて本発明の方法で製造され、100倍の偏光顕微鏡によって観察された異方性相を示す図面である。第10図は本発明の方法によって製造された配向されたPTFE繊維のX線回折図である。第11図は反応時間60分で行なわれた本発明の方法によって製造されたPTFE分散物の十字偏光子の間で観察された写真である。第12図は本発明の方法を使用することにより製造された配向されたPTFE繊維の偏光顕微鏡写真である。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平吉

はるひえ



図面の内容(内容に変更なし)

FIG. 1

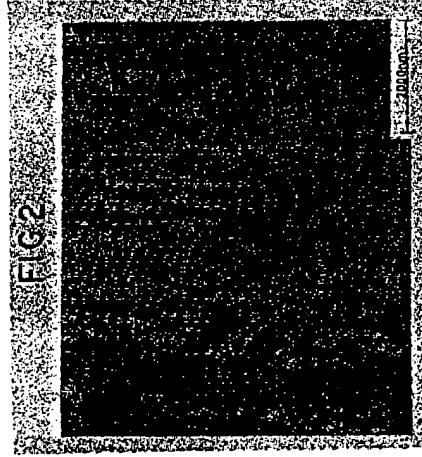


FIG.3

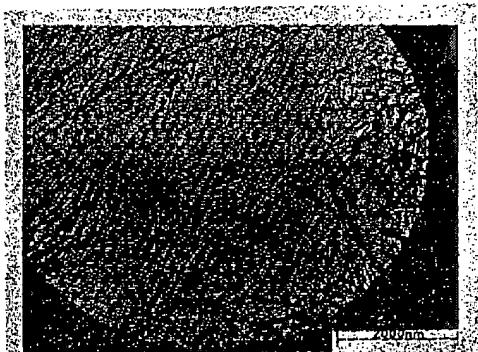


FIG.4



FIG.5

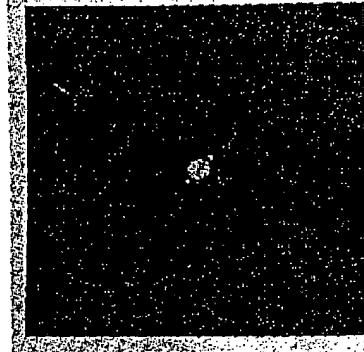


FIG.6



FIG.7

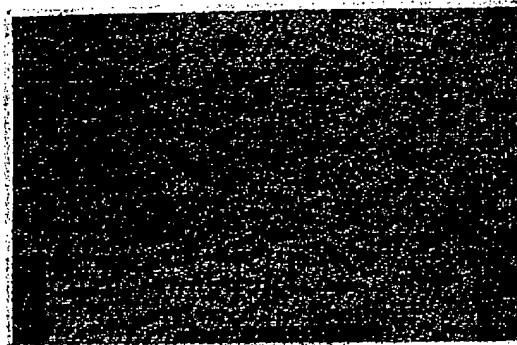


FIG.8



FIG.9

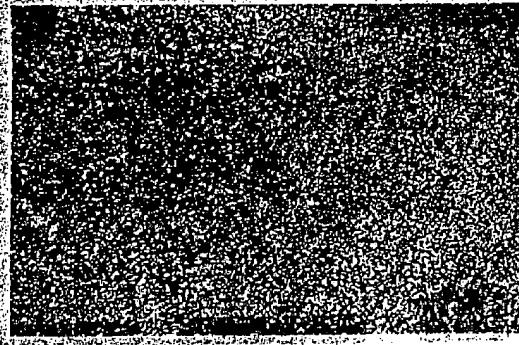


FIG.10

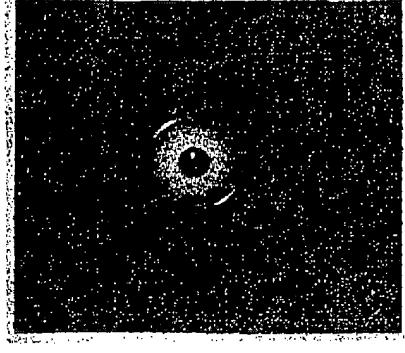


FIG.11

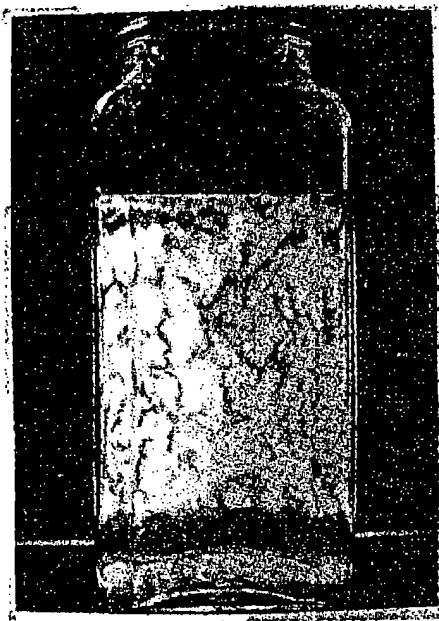
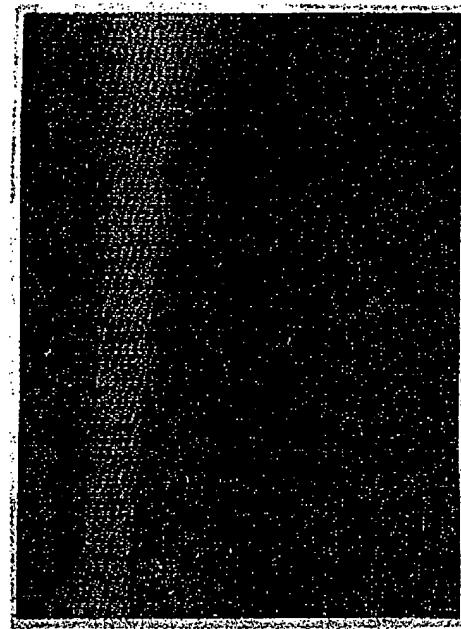


FIG.12



第1頁の続き

⑤Int.Cl.4 識別記号 廈内整理番号
C 08 L 27/18 L G J 7445-4J

優先権主張 ②1987年1月30日③米国(US)④008913
⑤発明者 ポール・スマス アメリカ合衆国カリフォルニア州サンタバーバラ・アバートメントデイ・チャバラストリート 1621

手続補正書 (方式)

昭和62年8月10日

特許庁長官 小川邦夫謹

1. 事件の表示

昭和62年特許第140115号

2. 発明の名称

具力性液晶状のポリテトラフルオロエチレン及び
テトラフルオロエチレン共重合体水性分散物

3. 精正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・
アンド・カンパニー

4. 代理人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自動車会館
氏名(6078)弁理士 小田島 平吉
外1名
電 図 585-2256



5. 精正命令の日付 なし

6. 精正の対象 図面

特許出願人の機関並びにその代表

7. 精正の内容

別紙の通り、図面の修正(内容に変更なし)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.